

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 42 00 376 A 1

⑯ Int. Cl. 5:  
**C 10 G 27/04**  
C 10 G 53/14  
// C10G 7/00,25/05,  
B01J 20/20,C01B  
31/08,B01J 20/10,  
20/08

⑯ Anmelder:  
Aida, Tetsuo, Iizuka, Fukuoka, JP

⑯ Erfinder:  
gleich Anmelder

⑯ Vertreter:  
Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys.  
Dr.; Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Huber, B.,  
Dipl.-Chem.; Liska, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Prechtel,  
J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Böhm, B., Dipl.-Chem.Un-  
iv.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑯ Verfahren zur Entschwefelung von Heizöl

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum  
chemischen Entschwefeln von Heizöl, durch das im Heizöl  
enthaltener Schwefel auf wirksame, wirtschaftliche und  
einfache Weise entfernt werden kann. Dieses Verfahren  
umfaßt die Schritte: Behandeln des Heizöls mit einem  
Oxidationsmittel, Oxidieren einer im Heizöl enthaltenen  
organischen Schwefelverbindung zu einem Schwefeloxid  
mit erhöhtem Siedepunkt und Schmelzpunkt und einer  
unterschiedlichen Löslichkeit aufgrund der molekularen Po-  
larität und Abtrennen und Entfernen der organischen  
Schwefelverbindung aus dem Heizöl unter Verwendung der  
Veränderung im Siedepunkt, Schmelzpunkt und/oder in der  
Löslichkeit der organischen Schwefelverbindung.

DE 42 00 376 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Such RPT  
25

## Beschreibung

## 1. Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum chemischen Entschwefeln von Heizöl, durch das eine im Heizöl enthaltene Schwefelkomponente auf wirksame, wirtschaftliche und einfache Weise entfernt werden kann.

## 2. Beschreibung des Standes der Technik

Im allgemeinen enthält Heizöl, d. h. ein aus Erdöl oder Kohle stammendes Öl, organische Schwefelverbindungen. Da diese organischen Schwefelverbindungen chemische und physikalische Eigenschaften haben, die ähnlich wie die des Heizöls an sich sind, ist es sehr schwierig, diese Schwefelverbindungen durch Abtrennungsmittel, wie etwa Destillation, zu entfernen. Um dieses Problem zu lösen, wurde eine Methode entwickelt, bei der Heizöl in Gegenwart eines Katalysators bei hoher Temperatur unter hohem Druck durch Verwendung von Wasserstoff reduziert wird, um im Heizöl enthaltene organische Schwefelverbindungen durch die Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff etc. zu entfernen.

Weiterhin gibt es eine Technik zur Entfernung von Schwefel durch oxidative Zersetzung eines schwefelhaltigen Kohlenwasserstofföls mit einem Oxidationsmittel. Speziell die japanische Offenlegungsschrift Nr. 45 103/1974 offenbart ein Verfahren, bei dem Schweröl in flüssiger Phase oxidativ zersetzt wird, um ein Produkt mit einem geringen Metallgehalt zu ergeben. Die japanische Offenlegungsschrift Nr. 1 12 609/1977 offenbart ein Entschwefelungsverfahren, umfassend die Behandlung eines schwefelhaltigen Kohlenwasserstofföls mit einem Oxidationsmittel, Zugeben einer alkalischen Substanz zum behandelten Öl und Hitzebehandlung des Gemisches. Die japanische Offenlegungsschrift Nr. 2 90 793/1987 offenbart ein Verfahren, worin Kohlenwasserstofföl in Kontakt mit Ozon gebracht wird, um Schwefel als Schwefeldioxid zu entfernen.

Weiterhin offenbart die japanische Offenlegungsschrift Nr. 52 803/1974 eine Technik, bei der Kohlenwasserstofföl in Gegenwart eines Katalysators oxidiert wird. Bei diesem Verfahren wird eine schwefelhaltige Kohlenwasserstoffsubstanz spezifisch mit einem Oxidationsmittel und einem Molybdänmetallkatalysator in Gegenwart eines Alkohols behandelt, um den Schwefelgehalt zu verringern.

Die japanische Offenlegungsschrift Nr. 2 50 092/1987 offenbart eine Technik zur Verbesserung der Qualität von Dieselsöl, umfassend das Umsetzen von Dieselsöl mit einem Oxidationsmittel und Abtrennen des behandelten Öls durch Extraktion.

Bei der technisch weitverbreitet in einem kommerziellen Maßstab verwendeten Hydroentschwefelung setzt man ein Wasserstoffgas bei hoher Temperatur unter hohem Druck in Gegenwart eines Metallkatalysators wie etwa Kobalt, Nickel, Molybdän oder Wolfram ein. Da die Reaktion jedoch unter drastischen Bedingungen durchgeführt wird, weist dieses Verfahren verschiedene technische und wirtschaftliche Probleme vom Gesichtspunkt der praktischen Anwendung auf, wie etwa die Notwendigkeit zur Verwendung komplizierter und kostspieliger Vorrichtungen und zur periodischen Regenerierung eines durch die Wirkung einer Schwefel-

verbindung als Katalysatorgift beschädigten Katalysators.

Bei der in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 45 103/1974 offenbarten Technik wird Schweröl in flüssiger Phase oxidativ zersetzt und entweichendes Gas wird gekühlt, um es in ein flüssiges Produkt und Schwefelwasserstoff- und Schwefeldioxidgas zu trennen. Da das flüssige Produkt einmal vergast und dann abgekühlt wird, besteht ein Nachteil darin, daß die Ausbeute des flüssigen Produkts, bezogen auf das Schweröl, nur gering ist.

Bei der in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 1 12 609/1977 offenbarten Technik wird schwefelhaltiges Kohlenwasserstofföl mit einem Oxidationsmittel behandelt, nach Zugabe einer alkalischen Substanz erhitzt und das resultierende Alkalisulfid und Alkalisalz eines Schwefeloxids werden entfernt. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Notwendigkeit, den Schritt der Zugabe einer alkalischen Substanz vorzusehen und daß die alkalische Substanz in einer ausreichenden Menge zugegeben werden muß.

Bei der in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 2 90 793/1977 offenbarten Technik wird Kohlenwasserstofföl mit Ozon in Kontakt gebracht, um Schwefel als Schwefeldioxid zu entfernen. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Notwendigkeit, eine Vorrichtung zur Rückgewinnung schädlichen Schwefeloxids zu verwenden und weiterhin ist der Anteil der Schwefelentfernung nicht sehr hoch.

Bei der in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 52 803/1974 offenbarten Technik wird eine schwefelhaltige Kohlenwasserstoffsubstanz mit einem Oxidationsmittel und einem Molybdän-Metallkatalysator in Gegenwart eines Alkohols behandelt. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in den hohen Produktionskosten, da die Verwendung eines Molybdän-Metallkatalysators neben einem Oxidationsmittel erforderlich ist.

Weiterhin wird bei der in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 250 092/1987 offenbarten Technik Dieselsöl mit einem Oxidationsmittel umgesetzt, und das behandelte Öl wird durch Extraktion aufgetrennt. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß der Schritt der extraktiven Auf trennung kompliziert ist.

## Zusammenfassung der Erfindung

Um die oben beschriebenen Probleme zu lösen, stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur chemischen Entschwefelung von Heizöl bereit, umfassend die Schritte: Behandeln von Heizöl mit einem Oxidationsmittel, Oxidieren einer im Heizöl enthaltenen organischen Schwefelverbindung zu einem Schwefeloxid mit einem erhöhten Siedepunkt und Schmelzpunkt und einer unterschiedlichen Löslichkeit aufgrund der molekularen Polarität und Abtrennen und Entfernen der organischen Schwefelverbindung aus dem Heizöl durch Verwendung der Veränderung im Siedepunkt, Schmelzpunkt und/oder in der Löslichkeit der organischen Schwefelverbindung.

Weiterhin ist die vorliegende Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß das Heizöl vorzugsweise aus Naphtha (Siedepunkt: 30°C oder weniger), Benzin (Siedepunkt: 30 bis 220°C), Kerosin (Siedepunkt: 220 bis 300°C), Gasöl (Siedepunkt: 300 bis 360°C), schwerem Heizöl und Rohöl ausgewählt wird.

Weiterhin ist die vorliegende Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel vorzugsweise aus gasförmigem Sauerstoff, Luft, Ozongas, Chlorgas,

Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit einer Säure, Perameisensäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Ameisensäure, Perbenzoësäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Benzoesäure, Peroxychloreessigsäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Chloreessigsäure, Peroxydichloreessigsäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Dichloreessigsäure, Peroxytrichloreessigsäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Trichloreessigsäure, Peroxytrifluoresigsäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Trifluoreessigsäure, Peroxymethansulfonsäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Methansulfonsäure, hypochloriger Säure und einer wäßrigen Hypochloritlösung ausgewählt ist.

Weiterhin ist die vorliegende Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß man vorzugsweise Heizöl mit einem Persäure oder hypochloriger Säure enthaltenden Oxidationsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 140°C unter Röhren umsetzt, eine Ölphase aus dem Reaktionsgemisch nach der Reaktion abtrennt, eine wäßrige alkalische Lösung dem Öl zusetzt, um das Öl zu waschen, das Öl weiterhin mit Wasser wäscht, das gewaschene Öl trocknet und das resultierende Schwefeloxid vom Öl abtrennt.

Weiterhin ist die vorliegende Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß man vorzugsweise Heizöl mit einem gasförmigen Oxidationsmittel bei einer Temperatur im Bereich von -20 bis 50°C auf solche Weise umsetzt, daß das gasförmige Oxidationsmittel durch das Reaktionssystem geleitet wird, ein Reduktionsmittel dem Reaktionsgemisch zum Waschen zusetzt, das Öl weiterhin mit Wasser wäscht, das gewaschene Öl trocknet und das resultierende Schwefeloxid vom Öl abtrennt.

Weiterhin ist die vorliegende Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß man vorzugsweise Heizöl mit einem gasförmigen Oxidationsmittel bei einer Temperatur im Bereich von -20 bis 50°C in Gegenwart eines Sensibilisators auf solche Weise umsetzt, daß das gasförmige Oxidationsmittel durch das Reaktionssystem geleitet wird, während man das Reaktionssystem mit Licht bestrahlt, ein Reduktionsmittel dem Reaktionsgemisch zum Waschen zusetzt, das Öl weiterhin mit Wasser wäscht, das gewaschene Öl trocknet und das resultierende Schwefeloxid vom Öl abtrennt.

Weiterhin ist die vorliegende Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß man vorzugsweise Heizöl mit einem Oxidationsmittel behandelt und das behandelte Heizöl im Siedepunktbereich des Heizöls vor der Behandlung unter Verwendung eines Rektifiziermittels destilliert, um eine organische Schwefelverbindung als Destillationsrückstand abzutrennen.

Weiterhin ist die vorliegende Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß man vorzugsweise Heizöl mit einem Oxidationsmittel behandelt, das behandelte Heizöl im Siedepunktbereich des Heizöls vor der Behandlung unter Verwendung eines Rektifiziermittels destilliert und das resultierende Destillat durch eine Säule leitet, die mit einem Adsorptionsmittel, ausgewählt aus Aktivkohle, Silicagel und Aluminiumoxid oder einer Kombination von zwei oder mehreren davon, gepackt ist, um eine Schwefelkomponente zu adsorbieren.

Weiterhin kann man gemäß vorliegender Erfindung das Heizöl mit einem Oxidationsmittel behandeln, das behandelte Heizöl auf eine solche Temperatur abkühlen, daß unlösliche Komponenten ausfallen, das abgekühlte Heizöl stehenlassen, eine Ölkomponente mittels

eines Filters oder eines Separators abtrennen und die Ölkomponente im Siedepunktbereich des Heizöls vor der Behandlung unter Verwendung eines Rektifiziermittels destillieren, um eine organische Schwefelverbindung als bei tiefer Temperatur unlöslichen Bestandteil und als Destillationsrückstand abzutrennen.

Weiterhin kann man gemäß vorliegender Erfindung Heizöl mit einem Oxidationsmittel behandeln, das behandelte Heizöl auf eine solche Temperatur abkühlen, daß unlösliche Komponenten ausfallen, das abgekühlte Öl stehenlassen, eine Ölkomponente mittels eines Filters oder eines Separators abtrennen, die Ölkomponente im Siedepunktbereich des Heizöls vor der Behandlung unter Verwendung eines Rektifiziermittels destillieren und das resultierende Destillat durch eine Säule zu leiten, die mit einem Adsorptionsmittel, ausgewählt aus Aktivkohle, Silicagel oder Aluminiumoxid oder einer Kombination von zwei oder mehreren davon, gepackt ist, um eine im Destillat zurückbleibende Schwefelkomponente zu adsorbieren, wodurch das Heizöl gereinigt wird.

#### Ausführliche Beschreibung der Ausführungsformen

Obwohl im Heizöl enthaltene Schwefelverbindungen in viele Arten eingeteilt werden können, ist es bekannt, daß es sich hauptsächlich um chemisch stabile Thiophenverbindungen mit einem divalenten Schwefelatom handelt.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Tatsache, daß physikalische und chemische Eigenschaften, die inneren organischen Schwefelverbindung innewohnen, d. h. der Siedepunkt, der Schmelzpunkt, die Löslichkeit in einem organischen Lösungsmittel und andere Eigenschaften sich stark in Abhängigkeit ihres Oxidationszustandes ändern, d. h. wenn ein Sauerstoffatom durch Oxidation an ein divalenten Schwefelatom gebunden wird, um ein Sulfoxid, ein Sulfon oder eine Sulfonsäure mit einem Schwefelatom von höherer Valenz zu ergeben.

Demnach ist die vorliegende Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß man eine in Heizöl enthaltene organische Schwefelverbindung zu einer entsprechenden Verbindung, wie etwa einem Sulfoxid, einem Sulfon oder einer Sulfonsäure unter Verwendung eines unter geringen Kosten erhältlichen, kommerziellen Oxidationsmittels, wie etwa Sauerstoffgas oder Luft, Ozon, Wasserstoffperoxid, Persäure oder hypochloriger Säure oxidiert und einfach und wirksam die Schwefelkomponente durch eine gebräuchliche Reinigungsmethode, wie etwa Destillation, Extraktion mit einem Lösungsmittel, Tieftemperaturabtrennung oder Säulenchromatographie abtrennt, indem man eine beträchtliche Erhöhung des Siedepunkts und/oder Schmelzpunkts und/oder einen Unterschied in der Löslichkeit aufgrund der molekularen Polarität, die durch die oben beschriebene Umsetzung verursacht werden, ausnützt.

Das gemäß vorliegender Erfindung verwendbare Heizöl kann aus Erdöl und verflüssigtem Kohleöl, d. h. Rohöl, natürlichem Asphalt oder Bitumen und ihrer Destillationsfraktion, getopptem Rohöl, Vakuumrückstand, aus dem Rückstand erhaltenem pechartigem Material, Benzin, Kerosin, Gasöl, Schweröl, Schieferöl, verflüssigter Kohle etc. ausgewählt werden. Sie können bei der Oxidation als solche oder in Form eines Gemisches mit einem anderen organischen Lösungsmittel verwendet werden.

Das gemäß vorliegender Erfindung verwendbare Oxidationsmittel kann ein Reagenz sein, das bei der Oxi-

dation einer organischen Schwefelverbindung gebräuchlicherweise verwendet wird, und Beispiele davon umfassen Sauerstoffgas, Luft, Ozon, Chlorgas, Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, ein Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit einer Säure, Perameisensäure, ein Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Ameisensäure, Perbenzoësäure, ein Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Benzoesäure, Peroxychloressigsäure, ein Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Chloressigsäure, Peroxydichloressigsäure, ein Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Dichloressigsäure, Peroxytrichloressigsäure, ein Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Trichloressigsäure, Peroxytrifluoressigsäure, ein Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Trifluoressigsäure, Peroxymethansulfosäure, ein Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Methansulfosäure, hypochlorige Säure und eine wäßrige Hypochloritlösung.

Das Oxidationsverfahren kann ein beliebiges Verfahren sein, bei dem das Heizöl an sich als Reaktionslösungsmittel verwendet wird, oder ein solches Verfahren sein, worin ein gemischtes Lösungsmittel, umfassend das Heizöl und verschiedene organische Lösungsmittel zum Zwecke der Löslichkeitsverbesserung des Oxidationsmittels im Heizöl verwendet wird. Bei einer Oxidationsreaktion, wo beispielsweise Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet wird, kann man durch Bestrahlung mit einer Wolframlampe in Gegenwart eines Sensibilisators gebildeten Singuletsauerstoff einsetzen. Auch eine direkte Oxidationsreaktion, bei der man Ozon einsetzt, kann nach dem gebräuchlichen Verfahren verwendet werden. Bei der Reaktion mit einer organischen Persäure oder einem Gemisch von Wasserstoffperoxid mit verschiedenen Säuren wird das System oft heterogen, da die organische Persäure und die Gemische im Heizöl schlecht löslich sind, so daß sich der Umsatz im allgemeinen verringert. In diesem Fall ist eine erhebliche Verbesserung des Umsatzes durch ein Verfahren, bei dem ein Lösungsmittel, wie etwa Aceton, das die wechselseitige Löslichkeit erheblich verbessern kann, zugesetzt wird, oder durch ein Verfahren möglich, bei dem die Reaktion durchgeführt wird, während die Reaktionslösung durch äußere Einwirkung mittels mechanischer Mittel oder mittels eines Ultraschallhomogenisators dispergiert und gerührt wird.

Die Reaktion bei der vorliegenden Erfindung kann unter atmosphärischem Druck bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 200°C durchgeführt werden. Wenn die Reaktion in einer wäßrigen Alkalilösung in Gegenwart von Sauerstoffgas durchgeführt wird, sind der Druck und die Reaktionstemperatur 1 bis 30 atm, vorzugsweise 15 atm bis 250 bis 400°C, vorzugsweise 15 atm bzw. 250 bis 400°C, vorzugsweise 370°C.

Im allgemeinen kann die Entfernung einer Schwefelkomponente aus dem Heizöl gemäß vorliegender Erfindung auf einfache Weise durch eine Destillationsprozedur unter Verwendung des Siedepunktanstiegs einer durch Oxidation gebildeten organischen Schwefelverbindung durchgeführt werden. Weiterhin können Techniken, bei denen eine Veränderung der Löslichkeit und des Schmelzpunkts ausgenutzt wird, wie etwa Extraktion mit einem Lösungsmittel, Tieftemperaturabtrennung und Säulenchromatographie, alleine oder als Kombination von zwei oder mehreren davon, verwendet werden.

## Wirkungsweise

Bei dem oben beschriebenen Verfahren zur chemischen Entschwefelung von Heizöl zur Entfernung einer darin enthaltenen Schwefelkomponente kann der Schwefelgehalt von Benzin, Kerosin, Gasöl und Schweröl auf 0,03% oder weniger verringert werden. Der Mechanismus der Wirkungsweise der vorliegenden Erfindung ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß physikalische und chemische Eigenschaften, die einer organischen Schwefelverbindung innewohnen, d. h. der Siedepunkt, der Schmelzpunkt, die Löslichkeit in einem organischen Lösungsmittel und andere Eigenschaften sich beträchtlich in Abhängigkeit ihres Oxidationszustands ändern. Der Siedepunkt von Dimethylsulfid ist unter atmosphärischem Druck beispielsweise 38°C, während der Siedepunkt von durch Oxidation von Dimethylsulfid gebildetem Dimethylsulfoxid 189°C ist. Weiterhin ist durch Oxidation von Dimethylsulfid gebildetes Dimethylsulfon in kristallinem Zustand mit einem Schmelzpunkt von 100°C unter atmosphärischem Druck und schwierig destillierbar. Es ist bekannt, daß all diese Oxidationsprodukte eine höhere Polarität als jene des entsprechenden Dimethylsulfids aufweisen, wodurch eine erhebliche Veränderung der Löslichkeit in einem organischen Lösungsmittel hervorgerufen wird.

## Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird nun bezüglich der folgenden Beispiele beschrieben.

## Beispiel 1

50 ml Heizöl (brennbarer Schwefelgehalt: 0,063 Gew.-%), erhalten durch fraktionierte Destillation in einem Siedepunktbereich von 220 bis 300°C, wurde in einem, mit einem Homogenisierührer, einem Rückflußkühler und einem Gaseinleitungsrohr ausgestatteten 200 ml Rundkolben aus Hartglas auf 0°C abgekühlt, und es wurde mit dem Rühren für 2 Stunden fortgeführt, während ozonhaltige (etwa 1%) Luft in das Heizöl eingeblasen wurde. Nach Beendigung der Ozonzufuhr wurde die Temperatur des gesamten Kolbens auf -20°C verringert und das Rühren wurde eine weitere Stunde fortgesetzt. Anschließend wurde die ausgefallene Festsubstanz schnell durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde mit einer wäßrigen 2N Natriumdisulfitlösung und weiterhin mit destilliertem Wasser gewaschen und die resultierende organische Phase wurde mit Hilfe eines Rektifiziermittels destilliert, um Fraktionen mit Siedepunkten im Bereich von 220 bis 300°C zu sammeln. Der Gesamtschwefelgehalt im resultierenden gereinigten Öl war 0,022%.

## Beispiel 2

In einem mit einem Homogenisierührer, einem Rückflußkühler und einem Gaseinleitungsrohr ausgestatteten 200 ml Rundkolben aus Hartglas wurden 50 ml eines Heizöls (brennbarer Schwefelgehalt: 0,023 Gew.-%), erhalten durch fraktionierte Destillation in einem Siedepunktbereich von 70 bis 220°C, 20 ml Methanol und 0,15 g eines Sensibilisators (Rose Bengal) gegeben. Das Gemisch wurde mit einer 300 W Halogenlampe bei Raumtemperatur 6 Stunden lang bestrahlt, während Sauerstoff in das Gemisch eingeblasen wurde. Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit einer wäßri-

gen 2N Natriumsulfatlösung und weiterhin mit destilliertem Wasser gewaschen und mit Hilfe eines Rektifiziermittels destilliert. Der gesamte Schwefelgehalt in den resultierenden Fraktionen mit Siedepunkten im Bereich von 70 bis 220°C war 0,012%.

### Beispiel 3

50 ml eines Heizöls (brennbarer Schwefelgehalt: 0,527 Gew.-%), erhalten durch fraktionierte Destillation in einem Siedepunktbereich von 300 bis 360°C, wurde in einen, mit einem Homogenisierührer und einem Rückflußkühler ausgestatteten 200 ml Rundkolben aus Hartglas gegeben. Dazu wurden 5 ml wäßriges Wasserstoffperoxid (30%) und 10 ml Ameisensäure gegeben. Nach Durchführung einer Reaktion unter Rühren des Gemisches bei 40°C für eine Stunde und dann bei 80°C für 2 Stunden wurde eine obere Schicht des in zwei Schichten aufgetrennten Reaktionsgemisches mittels eines Scheidetrichters abgetrennt, mit einer wäßrigen 2N Natriumsulfatlösung und weiterhin mit destilliertem Wasser gewaschen. Die resultierende organische Phase wurde mit Hilfe eines Rektifiziermittels destilliert, um Fraktionen mit Siedepunkten im Bereich von 220 bis 350°C zu sammeln. Der gesamte Schwefelgehalt im gereinigten Öl war 0,043%. Dieses Öl wurde durch eine mit 20 g Aluminiumoxid bepackte Glassäule geleitet, um ein gereinigtes Öl mit einem gesamten Schwefelgehalt von 0,011 zu ergeben.

### Beispiel 4

50 ml eines Heizöls (brennbarer Schwefelgehalt: 0,527 Gew.-%), erhalten durch fraktionierte Destillation in einem Siedepunktbereich von 300 bis 360°C, wurde in einen, mit einem Homogenisierührer und einem Rückflußkühler ausgestatteten 200 ml Rundkolben aus Hartglas gegeben. Dazu wurden 5 ml wäßriges Wasserstoffperoxid (30%) und 10 ml Dichloressigsäure gegeben. Nach Durchführung einer Reaktion unter Rühren des Gemisches bei 40°C für 3 Stunden wurde eine obere Schicht des in 2 Schichten aufgetrennten Reaktionsgemisches mit Hilfe eines Scheidetrichters abgetrennt, mit einer wäßrigen 2N Natriumsulfatlösung und weiterhin mit destilliertem Wasser gewaschen. Die resultierende organische Phase wurde mit Hilfe eines Rektifiziermittels destilliert, um Fraktionen mit Siedepunkten im Bereich von 300 bis 360°C zu sammeln. Der gesamte Schwefelgehalt im gereinigten Öl war 0,022%. Dieses Öl wurde durch eine mit 20 g Silicagel gepackte Glassäule geleitet, um ein gereinigtes Öl mit einem gesamten Schwefelgehalt von 0,008% zu ergeben.

### Beispiel 5

50 ml eines Heizöls (brennbarer Schwefelgehalt: 0,023 Gew.-%), erhalten durch fraktionierte Destillation in einem Siedepunktbereich von 70 bis 220°C, und 10 ml destilliertes Wasser wurden in einen, mit einem Homogenisierührer, einem Rückflußkühler und einem Gas-einleitungsrohr ausgestatteten 200 ml Rundkolben aus Hartglas gegeben. Es wurde eine Reaktion bei 0°C für 1 Stunde unter Rühren durchgeführt, während Chlorgas in das Gemisch geblasen wurde. Nach der Reaktion wurde die resultierende organische Phase abgetrennt und mit einer wäßrigen 2N Natriumsulfatlösung gewaschen. Die resultierende organische Phase wurde mit Hilfe eines Rektifiziermittels destilliert. Der gesamte

Schwefelgehalt in den Fraktionen mit Siedepunkten im Bereich von 70 bis 220°C war 0,007%.

### Beispiel 6

5 50 ml eines Heizöls (brennbarer Schwefelgehalt: 0,527 Gew.-%), erhalten durch fraktionierte Destillation in einem Siedepunktbereich von 300 bis 360°C, wurde in einen mit einem Homogenisierührer und einem Rückflußkühler ausgestatteten 200 ml Rundkolben aus Hartglas gegeben. Dazu wurden 20 ml einer wäßrigen Natriumhypochloritlösung (Cl: 5%) gegeben. Nach Durchführung einer Reaktion bei 30°C für 3 Stunden unter Rühren wurde eine obere Schicht des in 2 Schichten aufgetrennten Reaktionsgemisches mit Hilfe eines Scheidetrichters abgetrennt, mit einer wäßrigen 2N Natriumsulfatlösung und weiterhin mit destilliertem Wasser gewaschen. Die resultierende organische Phase wurde mit Hilfe eines Rektifiziermittels destilliert, um Fraktionen mit Siedepunkten im Bereich von 300 bis 360°C zu sammeln. Der gesamte Schwefelgehalt im gereinigten Öl war 0,108%.

### Beispiel 7

25 50 ml eines kommerziell erhältlichen Schweröls A (brennbarer Schwefelgehalt: 0,833 Gew.-%) wurde in einen, mit einem Homogenisierührer und einem Rückflußkühler ausgestatteten 200 ml Rundkolben aus Hartglas gegeben. Dazu wurden 5 ml wäßriges Wasserstoffperoxid (30%) und 10 ml Trifluoressigsäure gegeben. Nach Durchführung einer Reaktion bei 20°C für 1 Stunde unter Rühren wurde eine obere Schicht des resultierenden, in 2 Schichten aufgetrennten Reaktionsgemisches mit Hilfe eines Scheidetrichters abgetrennt und mit einer wäßrigen 2N Natriumsulfatlösung und weiterhin mit destilliertem Wasser gewaschen. Dazu werden 100 ml Petrolether (Siedepunkt: 35 bis 60°C) gegeben und das Gemisch wurde auf -40°C abgekühlt und 2 Stunden stehengelassen. Eine obere Schicht des in 2 Schichten aufgetrennten Gemisches wurde abgetrennt, getrocknet und durch eine mit 10 g Aluminiumoxid und 10 g Silicagel in 2 Schichten gepackte Glassäule geleitet. Der Petrolether wurde aus dem resultierenden Öl durch Destillation abgetrennt. Der gesamte Schwefelgehalt im Rückstand war 0,145%.

### Beispiel 8

50 50 ml eines Heizöls (brennbarer Schwefelgehalt: 0,527 Gew.-%), erhalten durch fraktionierte Destillation in einem Siedepunktbereich von 300 bis 360°C, wurde in einen, mit einem Homogenisierührer und einem Rückflußkühler ausgestatteten 200 ml Rundkolben aus Hartglas gegeben. Dazu wurden 5 ml wäßriges Wasserstoffperoxid (30%) und 10 ml Trifluoressigsäure gegeben. Nach Durchführung einer Reaktion bei 20°C für 1 Stunde unter Rühren wurde eine obere Schicht des in 2 Schichten aufgetrennten resultierenden Reaktionsgemisches mittels eines Scheidetrichters abgetrennt und mit einer wäßrigen 2N Natriumsulfatlösung und weiterhin mit destilliertem Wasser gewaschen. Die resultierende organische Phase wurde mit Hilfe eines Rektifiziermittels destilliert, um Fraktionen mit Siedepunkten im Bereich von 300 bis 360°C zu sammeln, die durch eine mit 10 g Aluminiumoxid und 10 g Silicagel in 2 Schichten gepackte Glassäule geleitet wurden. Der gesamte Schwefelgehalt im gereinigten Öl war 0,005%.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur chemischen Entschwefelung von Heizöl, umfassend die Schritte:  
Behandeln von Heizöl mit einem Oxidationsmittel, 5  
Oxidieren einer im Heizöl enthaltenen organischen Schwefelverbindung zu einem Schwefeloxid mit erhöhtem Siedepunkt und Schmelzpunkt und einer unterschiedlichen Löslichkeit aufgrund der molekularen Polarität und Abtrennen und Entfernen der organischen Schwefelverbindung aus dem Heizöl unter Verwendung der Veränderung im Siedepunkt, Schmelzpunkt und/oder in der Löslichkeit der organischen Schwefelverbindung. 10
2. Verfahren zur chemischen Entschwefelung von Heizöl nach Anspruch 1, worin das Heizöl aus Naphtha (Siedepunkt: 30°C oder weniger), Benzin (Siedepunkt: 30 bis 220°C), Kerosin (Siedepunkt: 220 bis 300°C), Gasöl (Siedepunkt: 300 bis 360°C), schwerem Heizöl und Rohöl ausgewählt wird. 15
3. Verfahren zum chemischen Entschwefeln von Heizöl nach Anspruch 1, worin das Oxidationsmittel aus Sauerstoffgas, Luft, Ozongas, Chlorgas, Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit einer Säure, 20 Perameisensäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Ameisensäure, Perbenzoësäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Benzoesäure, Peroxychloreessigsäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Chloreessigsäure, Peroxydichloreessigsäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Dichloreessigsäure, Peroxytrichloreessigsäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Trichloreessigsäure, Peroxytrifluoreessigsäure, 25 einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Trifluoreessigsäure, Peroxymethansulfonsäure, einem Gemisch von wäßrigem Wasserstoffperoxid mit Methansulfonsäure, hypochloriger Säure und einer wäßrigen Hypochloritlösung ausgewählt wird. 30
4. Verfahren zum chemischen Entschwefeln von Heizöl nach Anspruch 1, umfassend das Umsetzen von Heizöl mit einem Persäure oder hypochlorige Säure enthaltenden Oxidationsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 140°C unter Rühren, Abtrennen einer Ölphase aus dem Reaktionsgemisch nach der Reaktion, Waschen des Öls mit Wasser, Trocknen des gewaschenen Öls und Abtrennen des resultierenden Schwefeloxids vom Öl. 45
5. Verfahren zum chemischen Entschwefeln von Heizöl nach Anspruch 1, umfassend das Umsetzen von Heizöl mit einem Persäure oder hypochlorige Säure enthaltenden Oxidationsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 140°C unter Rühren, Abtrennen einer Ölphase aus dem Reaktionsgemisch nach der Reaktion, Zusetzen einer wäßrigen alkalischen Lösung zum Öl, um das Öl zu waschen, weiteres Waschen des Öls mit Wasser, Trocknen des gewaschenen Öls und Abtrennen des resultierenden Schwefeloxids vom Öl. 55
6. Verfahren zum chemischen Entschwefeln von Heizöl nach Anspruch 1, umfassend das Umsetzen von Heizöl mit einem gasförmigen Oxidationsmittel bei einer Temperatur im Bereich von -20 bis 65 50°C auf solche Weise, daß das gasförmige Oxidationsmittel durch das Reaktionssystem geleitet wird, Zusetzen eines Reduktionsmittels dem Reak-

tionsgemisch zum Waschen, weiteres Waschen des Öls mit Wasser, Trocknen des gewaschenen Öls und Abtrennen des resultierenden Schwefeloxids vom Öl.

7. Verfahren zum chemischen Entschwefeln eines Heizöls nach Anspruch 1, umfassend das Umsetzen eines Heizöls mit einem gasförmigen Oxidationsmittel bei einer Temperatur im Bereich von -20 bis 50°C in Gegenwart eines Sensibilisators auf solche Weise, daß das gasförmige Oxidationsmittel durch das Reaktionssystem geleitet wird, während das Reaktionssystem mit Licht bestrahlt wird, Zusetzen eines Reduktionsmittels dem Reaktionsgemisch zum Waschen, weiteres Waschen des Öls mit Wasser, Trocknen des gewaschenen Öls und Abtrennen des resultierenden Schwefeloxids vom Öl.
8. Verfahren zum chemischen Entschwefeln von Heizöl nach Anspruch 1, umfassend das Behandeln von Heizöl mit einem Oxidationsmittel und Destillieren des behandelten Heizöls im Siedepunktbereich des Heizöls vor der Behandlung unter Verwendung eines Rektifiziermittels, um eine organische Schwefelverbindung als Destillationsrückstand abzutrennen.
9. Verfahren zum chemischen Entschwefeln von Heizöl nach Anspruch 1, umfassend das Behandeln von Heizöl mit einem Oxidationsmittel, Destillieren des behandelten Heizöls im Siedepunktbereich des Heizöls vor der Behandlung unter Verwendung eines Rektifiziermittels und Leiten des resultierenden Destillats durch eine mit einem Adsorptionsmittel, ausgewählt aus Aktivkohle, Silicagel und Aluminiumoxid oder einer Kombination von 2 oder mehreren der Adsorptionsmittel, gepackte Säule, um eine Schwefelkomponente zu adsorbieren.
10. Verfahren zum chemischen Entschwefeln von Heizöl nach Anspruch 1, umfassend das Behandeln von Heizöl mit einem Oxidationsmittel, Abkühlen des behandelten Heizöls auf eine solche Temperatur, daß unlösliche Komponenten ausfallen, Stehenlassen des abgekühlten Heizöls, Abtrennen einer Ölkomponente mit Hilfe eines Filters oder Separators und Destillieren der Ölkomponente im Siedepunktbereich des Heizöls vor der Behandlung unter Verwendung eines Rektifiziermittels, um eine organische Schwefelverbindung als bei tiefer Temperatur unlöslichen Rückstand und als Destillationsrückstand abzutrennen.
11. Verfahren zum chemischen Entschwefeln von Heizöl nach Anspruch 1, umfassend das Behandeln eines Heizöls mit einem Oxidationsmittel, Abkühlen des behandelten Heizöls auf eine solche Temperatur, daß unlösliche Komponenten ausfallen, Stehenlassen des abgekühlten Heizöls, Abtrennen einer Ölkomponente mit Hilfe eines Filters oder Separators, Destillieren der Ölkomponente im Siedepunktbereich des Heizöls vor der Behandlung unter Verwendung eines Rektifiziermittels und Leiten des resultierenden Destillats durch eine mit einem Adsorptionsmittel, ausgewählt aus Aktivkohle, Silicagel und Aluminiumoxid oder einer Kombination von 2 oder mehreren der Adsorptionsmittel gepackte Säule, um eine im Destillat zurückbleibende Schwefelkomponente zu adsorbieren, wodurch das Heizöl gereinigt wird.
12. Verfahren zum chemischen Entschwefeln von Heizöl nach einem der Ansprüche 1 bis 11, worin die im Heizöl enthaltene organische Schwefelver-

bindung eine chemisch stabile Thiophenverbindung mit einem divalenten Schwefelatom ist und Sauerstoff durch Oxidation an das divalente Schwefelatom der Thiophenverbindung angelagert wird, um die Thiophenverbindung in ein Sulfoxid, ein Sulfon und/oder eine Sulfonsäure, die ein Schwefelatom mit höherer Valenz enthalten, umzuwandeln.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY